



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

229411

(11) (B1)

(22) Prihlášené 13 04 82
(21) (PV 2576-82)

(51) Int. Cl.³

A 01 N 31/00

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 15 04 86

(75)
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, ŠINGLIAR MICHAL doc. ing. CSc.,
PRIEVIDZA, KRČMÁR JOZEF ing., ŽIAR nad Hronom, HUDEC JOZEF ing. CSc.,
NITRA, HUDEC JÁN ing. CSc., VÍGLAŠ

(54) Stimulátor rastu rastlín a/alebo drevín a spôsob jeho výroby

1

Vynález sa týka fyziologicky aktívnych látok prejavujúcich sa stimulovaním rastu rastlín i drevín a spôsobu ich výrob, ako vedľajšieho produktu z médií, umožňujúcich hlavne povrchovú úpravu hliníka.

Fytohormónom, či stimulátorom, teda fyziologicky aktívnym látkam v rastlinnej výrobe i v lesníckej praxi sa už dávnejšie venuje pozornosť. Rastové regulátory prírodné i syntetické nadobúdajú čoraz väčší význam [Kutina J.: Regulátory rastu a jejich využití v zemédelství a zahradníctví, Státní zemědělské nakladatelství, Praha (1977)]. K rastovým regulátorom povahy stimulátorov, resp. promátorov patria auxiny, auxinoidy, gibereliny a cytolelininy, povahy retardantov a inhibítorov sú fenolické a terpénoidné látky a prípadne etylén.

Rastové regulátory môžu mať rôzne chemické štruktúry [Wegler R.: Chemie der Pflanzenschutz - und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 4. Springer Verlag, Berlín - Heidelberg - New York (1977); Apel P., Natr L.: Biochem. Physiol. Pfl. 1976, 169]. Ich všeobecným problémom je nedostatok informácií o mechanizme ich chemického, biochemického, biologického, resp. fyziologického pôsobenia, z čoho nezriedka rezultuje aj nedostatočná reprodukovateľnosť pokusov.

Potom skutočnosť, že sa celkový komplexný vplyv rastových regulátorov, z nich zvlášť stimulátorov rastu ťažko sleduje, lebo ide o mimoriadne nízke množstvá a aplikované koncentrácie, ktoré sú nezriedka pod hranicou citlivosti dostupných analytických metód a navyše ich systematické sledovanie je časovo príliš náročné. V neposlednom rade nevýhodou je skutočnosť, že ide o látky technicky i surovinovo ťažko dostupné, čo z technicko-ekonomického hľadiska znemožňuje ich širšie aplikácie v poľnohospodárskej alebo lesníckej praxi. Pozoruhodným riešením surovinovej dostupnosti a dostatku je nájdenie spôsobu výroby takýchto fy-

ziologicky aktívnych látok oxidáciou destilačných zvyškov z výroby furfuralu (aut. osv. ZSSR 539 573), ďalej využitie vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu a cyklohexanolu z oxidácie cyklohexánu (Čs. autorské osv. 220 936), ako aj maleinanhydridu, kyseliny maleínovej a jej solí (Čs. aut. osv. 226 518) a v neposlednom rade kyseliny jantárovej (Blagoveščenskij, Rachmanov: Biochimičeskaja priroda povyšeniya urožajnosti a pomoščju jantarnoj kisloty. Izdatel'stvo moskovskogo universiteta (1970)). Príprava kyseliny jantárovej je technicky náročná a navyše je nutné hľadať ďalšie zdroje. A tak prednosti známych stimulátorov rastu rastlín a drevín využíva a nedostatky rieši stimulátor a spôsob jeho výroby podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu stimulátor rastu rastlín a/alebo drevín na báze organických kyselín a/alebo vodorozpustných solí organických kyselín, vo forme vodných roztokov, suspenzie alebo tuhej látky pozostáva, počítané ako sušina, z 9 až 35 % hmot. kyseliny fumárovej, 60 až 91 % hmot. kyseliny jantárovej, 0,1 až 5 % hmot. aspoň jednej z dikarboxylových kyselín zo skupiny kyselina glutárová, kyselina adipová, kyselina malónová, kyselina maleínová, kyselina oxálová, a/alebo ich alkalických alebo amónnych solí.

Spôsob výroby stimulátora rastu rastlín a/alebo drevín sa uskutočňuje tak, že na anodickú oxidáciu, spravidla spojenú s vyfarbovaním oxidovanej vrstvy, sa aplikuje elektrolyt obsahujúci okrem obvyklých komponentov tiež kyselinu maleínovu a spravidla minerálnu kyselinu, pričom po spotrebe aspoň 70 % kyseliny maleínovej sa vzniknutá sústava obsahujúca v podstate vodný roztok a/alebo suspenziu zmesi dikarboxylových kyselín oddelí, a s výhodou ďalej upravuje, ako zakonzentrovaním, sušením, zriedovaním, neutralizáciou.

Výhodou stimulátora rastu rastlín a/alebo drevín podľa tohto vynálezu je prakticky jeho zdravotná nezávadnosť, takže je možné s ním ľahko manipulovať, výborná skladovateľnosť, tak, že sa môže ukladať do zásoby na viac rokov. Potom technická dostupnosť, lebo ide fakticky o vedľajší produkt, dosiaľ technicky a ekonomicky ďalej nezhodnocovaný z výroby hliníkových výrobkov, res. úpravy povrchov hliníkových výrobkov anodickou oxidáciou. Ďalšou výhodou je dostatočná rozpustnosť vo vode, pričom túto možno ďalej zvýšiť prevedením dikarboxylových kyselín na soli. To všetko umožňuje tiež ich dobrú transportovateľnosť do zrnín, pôdy, koreňkov, rastlín ap., čo sa prejavuje ich uspokojivo reprodukovateľnou účinnosťou.

Obsah jednotlivých komponentov stimulátora rastu podľa tohto vynálezu kolíše v uvedených hraniciach v závislosti od doby aplikácie v elektrolyte anodickej oxidácie, ďalej od koncentrácie ďalších prísad, ako kyseliny sírovej ap., ako aj spôsobu a teploty finálnej úpravy, napr. sušením. Vplyv komponentov, až na prísady popola, ktorého však bývajú zlomky percenta, je synergický. Najmenej vhodným komponentom z hygienického hľadiska je kyselina oxálová, ktorej obsah však spravidla nepresahuje desatiny percenta.

Preto spravidla nie je zapotreby získané kaly z anodickej oxidácie hliníka rafinovať. Je možné použiť na aplikáciu priamo kaly najlepšie po ďalšom zriedení vodou alebo až po čiastočnom alebo úplnom vysušení. Stimulátor sa však aplikuje najčastejšie vo forme vodných roztokov.

To však vylučuje použitie aj vo forme kalov, koncentrovanej suspenzie alebo dokonca vysušenej zmesi dikarboxylových kyselín, pričom funkciu rozpúšťadla fakticky následne vykoná napr. dažďová voda, voda zachytená v pôde, v rastlinách ap., resp. aplikovaná voda, napr. v kvapalných hnojivách. Stimulátor možno pridávať aj ako komponent do moriacich roztokov, prípadne ako prísady, nielen do hnojív vo forme prášku, ale zvlášť do kvapalných hnojív, do pesticídov ap., pričom ho možno aplikovať jednorázovo alebo viackrát. Treba však dbať, aby sa neaplikoval v príliš vysokých koncentráciách.

Najčastejšie ako najvhodnejšie sú vodné roztoky s koncentráciou zlomku percenta stimulátora, napr. koncentrácie poriadku $1 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ % hmot.

Používaný elektrolyt na anodickú oxidáciu hliníka tvorí spravidla polykomponentný vodný roztok, obsahujúci maleinanhydrid, hlavne však kyselinu maleinovou, prísady zvyšujúce elektrickú vodivosť elektrolytu, ako sú organické a najmä minerálne kyseliny, ako kyselina sírová, kyselina trihydrogénfosforečná, ďalej anorganické soli kyslíkatých i bezkyslíkatých kyselín, prípadne povrchovoaktívne látky, farbivá ap.

Pod pojmom oddeľovania vzniknutej sústavy sa rozumie jednoduchá izolácia vodnej sústavy (roztoku, suspenzie, kalov ap.) z prostredia anodickej oxidácie, resp. z aparatury zabezpečujúcej anodickú oxidáciu. Takto izolovaná sústava sa môže priamo aplikovať ako stimulátor rastu, pričom sa môže ďalej vodou zriediť na požadovanú koncentráciu, napr. aspoň do stupňa úplného rozpustenia zmesi dikarboxylových kyselín.

Z aplikačných, ale aj prepravných dôvodov je vhodné izolovanú sústavu zakonzentrovávať, eventuálne až vysušiť. Napokon je možné izolovanú sústavu v niektorom stupni spracovania aspoň sčasti neutralizovať, najmä hydroxidom alebo hydroxidmi alkalických kovov, prípadne hydroxidom amónnym. Takúto úpravu je možné urobiť jednak v nadväznosti na výrobu stimulátora anodickou oxidáciou alebo bezprostredne pred aplikáciou, napr. aspoň čiastočnou uvedenou neutralizáciou zriedeného vodného roztoku.

Ďalšia charakteristika stimulátora rastu, spôsobu jeho výroby, ako aj aplikácie a výhody sú zrejme z príkladov.

P r í k l a d 1

Súčasťou elektrolytu pri anodizačnej oxidácii hliníkových materiálov (postup Colodur anodizačnej povrchovej úpravy) okrem vody, kyseliny sírovej a prípadných ďalších komponentov je hlavne maleinanhydrid, resp. kyselina maleinová. V anodizačnom procese sa v oxidovej vrstve hliníka zabudováva uhlík a iné redukčné splodiny, vznikajúce pri redukčných, resp. oxidačno-redukčných reakciách elektrolytu, ktoré sčasti spôsobia aj vyfarbenia oxidovej vrstvy, napr. do typických bronzových odtieňov.

Redukciou elektrolytu a navyše prítomnosťou kyseliny sírovej sa maleinanhydrid, resp. kyselina maleinová, izomerizuje na kyselinu fumárovú a štiepi na nižšie dikarbónové kyseliny a ďalšie produkty z rozpadu. Tieto produkty znižujú vodivosť elektrolytu, resp. zvyšujú elektrický odpor, a preto sa odstraňujú z elektrolytu najmä vychladzovaním pri teplotách 10 až 12 °C ako vedľajšie produkty vo forme kalov alebo po vysušení vo forme tuhých častíc, prípadne po neutralizácii hydroxidmi alkalických kovov alebo amoniaku vo forme vodných roztokov alkalických alebo amónnych solí, resp. po vysušení ako tuhých solí, hlavne dikarboxylových kyselín.

Získaný vodný roztok a suspenzie kalov po vysušení dáva tuhú látku tohto zloženia a vlastností:

teplota topenia = 223 až 229 °C;
číslo kyslosti = 945,5 mg KOH/g;
obsah popola = 0,05 % hmot.,

emisné spektrum potvrdzuje prítomnosť železa, vápnika a horčíka;

kyselina fumárová = 28 % hmot.
kyselina jantárová = 66 % hmot.
kyselina glutárová = 1 % hmot.
zmes kyseliny maleinovej a oxálovej = 4 % hmot.
zmes karbónových kyselín = 0,8 % hmot.

P r í k l a d 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že časť expozície elektrolytu v anodickej oxidácii je približne o 15 % kratšia, pričom sa kaly zahustia a získa sa tuhý produkt týchto fyzikálno-chemických vlastností a zloženia:

obsah vody (metódou podľa K. Fischera) = 15,85 % hmot.,
obsah popola v pôvodnej vzorke = 0,002 %,

pričom pozostáva zo zlúčenín železa a vápnika;

Zloženie organickej časti:

obsah kyseliny fumárovej = 19,9 %;
obsah kyseliny jantárovej = 79,2 %;
obsah kyselín oxálovej, malónovej, glutárovej a adipovej =
celkom = 0,9 % hmot.

Rozpustnosť tuhého produktu vo vode:

pri 10 °C = 5,36 g/100 g vody;
pri 20 °C = 6,84 g/100 g vody;
pri 30 °C = 7,59 g/100 g vody.

P r í k l a d 3

V nádobových pokusoch pod fytotronom do zmesi po 300 g zeminy a 300 g piesku sa použije konštantné hnojenie: 0,2 g N : 0,132 g P : 0,132 g K vo forme týchto hnojív: močovina; fosforečnan močoviny; kryšt. chlorid draselný; 0,2 g uhličitan horečnatý a 0,2 g uhličitan vápenatý.

Na výsev sa použije po 20 zrn jarného jačmeňa odrody Favorit. V 1. variante sa použije nemorený jačmeň, v 2. variante zrno morené počas 24 h pri teplote miestnosti v 20 cm³ vodného roztoku tuhého produktu izolovaného a špecifikovaného v príklade 2 o konc. 0,015 % hmot.; v 3. variante o konc. 0,02 % hmot.; v 4. variante o konc. 0,02 % hmot. amónnych solí tuhého produktu špecifikovaného v príklade 2 a v 5. variante o konc. 0,02 % hmot. vodných solí tuhého produktu špecifikovaného v príklade 2. Doba zberu je 2 týždne po vzídení. Dosiahnuté výsledky sú v tabuľke 1.

T a b u l k a 1

Variant	Počet rastlín	Výška rastlín (cm)	Hmotnosť nadzemnej časti rastlín (g)	Hmotnosť koreňovej sústavy (g)
1	18	16,15	3,93	0,24
2	18	19,76	4,65	0,27
3	19	20,15	5,08	0,30
4	20	18,94	5,06	0,30
5	18	19,18	4,60	0,27

P r í k l a d 4

Vysušené kaly z anodickej oxidácie hliníka majú toto zloženie (% hmot.): sušina = 97,15; popol = 0,042 (emisné spektrum ukazuje na prítomnosť vápnika, horčíka a železa); kyselina jantárová = 83,7; kyselina fumárová = 11,5; kyselina adipová = 2,2; kyselina oxalová = 0,1; kyselina maleínová $\leq$ 0,01; kyselina malónová $\leq$ 0,01.

Pre porovnanie sa zoberie čistá kyselina jantárová (obsah popola $< 0,01$ % hmot., kyseliny glutárovej = 0,1 hmot.; vody = 0,2 % hmot.).

Pokusy morenia jačmeňa odrody Favorit sa urobia ako vo variante 3 príkladu 2, pričom však sa jačmeň morí jednak čistou kyselinou jantárovou a jednak vysušenými kalmi. Pre porovnanie sa preveruje aj nemorený jačmeň. Vo všetkých troch sériách je počet rastlín po 19, výška rastlín z nemoreného jačmeňa je 16,22 cm, hmotnosť nadzemnej časti 3,94 g a hmotnosť koreňovej sústavy 0,24 g. V sérii s kalom výška rastlín je 20,07 cm, hmotnosť nadzemnej časti 5,06 g a koreňovej sústavy 0,29 g. V sérii s čistou kyselinou jantárovou výška rastlín je 19,26 cm, hmotnosť nadzemnej časti 4,35 g a hmotnosť koreňovej sústavy 0,27 g.

P r í k l a d 5

Maloparcelový pokus (veľkosť parceliek $15 \text{ m}^2 \times 4$ opakovania), kde sa odskúšavajú kaly z anodickej oxidácie hliníka špecifikované v príklade 4 na silážnu kukuricu (hybrid C-250). Predplodinou bola kukurica. Hnojenie $\text{N:P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ dosahuje 90:90:120 kg/ha. Morenie po 2 kg kukurice (zrna) sa robí 3 dni tak, že 24 h sa osivo máča v pracovnom roztoku kalov, potom sa vysuší a sadí. Zásobný roztok sa pripraví tak, že 0,3 g sušiny kalov sa rozpustí v 1 litri dažďovej vody a neutralizuje sa s 228 mg hydroxidu sodného. Z tohto zásobného roztoku sa zoberie 100 cm^3 a pridaním $1\,000 \text{ cm}^3$ vody sa pripraví pracovný roztok na morenie 1 kg zrna. Vysušené zrno sa sadí ručne, do sponu $50 \times 20 \text{ cm}$, vzhádzanie je po 38 dňoch a po ďalších 125 sa zberá. Úroda nadzemnej biomasy (v $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1}$) je uvedená v tabuľke 2.

T a b u l' k a . 2

Variant	Výška (cm)	Počet rastl. zo 4 opakovaní	Hmotnosť silážnej hmoty bez klasov	%	Hmotnosť odlistených klasov	%	Sušina silážnej hmoty bez klasov	%
zrno nemo- rené	192	360	23,62	100	1,75	100	8,45	100
zrno more- né	207	360	24,87	105,3	1,87	106,9	9,63	114

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Stimulátor rastu rastlín a (alebo drevín na báze organických kyselín a/alebo vodorozpustných solí organických kyselín, vo forme vodných roztokov, suspenzie alebo tuhej látky, vyznačujúci sa tým, že stimulátor pozostáva, počítané ako sušina, z 9 až 35 % hmot. kyseliny fumárovej, 60 až 91 % hmot. kyseliny jantárovej, 0,1 až 5 % hmot. aspoň jednej z dikarboxylových kyselín zo skupiny kyselina glutárová, kyselina adipová, kyselina malónová, kyselina maleínová, kyselina oxálová, a/alebo ich alkalických alebo amónnych solí.

2. Spôsob výroby stimulátora rastu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na anodickú oxidáciu, spravidla spojenú s vyfarbovaním oxidovanej vrstvy sa aplikuje elektrolyt obsahujúci okrem obvyklých komponentov tiež kyselinu maleínovú a spravidla minerálnu kyselinu, pričom po spotrebe aspoň 70 % kyseliny maleínovej sa vzniknutá sústava obsahujúca v podstate vodný roztok a/alebo suspenziu zmesi dikarboxylových kyselín oddelí, a s výhodou ďalej upravuje, ako zakonzentrováním, sušením, zriedovaním, neutralizáciou.